

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-225778

(43)Date of publication of application : 03.09.1996

(51)Int.Cl.

C09J151/06
C08L 51/00

(21)Application number : 07-031111

(71)Applicant : NIPPON OIL & FATS CO LTD

(22)Date of filing : 20.02.1995

(72)Inventor : SUGIURA MOTOYUKI
YAMADA TOMIO
OMURA HIROSHI

(54) HOT-MELT TYPE ADHESIVE COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a hot-melt type adhesive composition which is excellent in melt flowability and heat resistance on hot-melt fusing as well as excellent in adhesion between thermoplastic resin moldings such as bulks, sheets or films, particularly adhesion between different kinds of resins, for example, different in polarity or between resin moldings and metals.

CONSTITUTION: This hot-melt type adhesive composition is composed of a graft copolymer comprising a segment containing a nonpolar olefin polymer such as polyethylene or polypropylene and a vinyl polymer segment such as a polystyrene. This graft copolymer has a multi-phase structure where the dispersion phase formed by one segment are finely dispersed in the continuous phase formed by the other segment. The adhesive composition is formed to a film, placed between the substrate, heated to firmly bond these substrates.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 8 - 2 2 5 7 7 8

(43) 公開日 平成 8 年 (1996) 9 月 3 日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 J 151/06	J D H		C 0 9 J 151/06 J D H	
C 0 8 L 51/00	L K P		C 0 8 L 51/00 L K P	

審査請求 未請求 請求項の数 3

O L

(全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平 7 - 31111

(22) 出願日 平成 7 年 (1995) 2 月 20 日

(71) 出願人 000004341

日本油脂株式会社

東京都渋谷区恵比寿四丁目 20 番 3 号

(72) 発明者 杉浦 基之

愛知県安城市箕輪町正福田 102

(72) 発明者 山田 富穂

愛知県大府市若草町 3 丁目 179 番地の 1

(72) 発明者 大村 博

愛知県知多郡武豊町六貫山 5 - 3 - 1

(74) 代理人 弁理士 恩田 博宣

(54) 【発明の名称】 加熱溶融型接着剤組成物

(57) 【要約】

【目的】 加熱接着時における溶融流動性および耐熱性に優れるとともに、熱可塑性樹脂の塊状、シート状、フィルム状等の成形品間における接着性、特に極性等の性質の異なる異種樹脂成形品間における接着性や樹脂成形品と金属間における接着性に優れた加熱溶融型接着剤組成物を提供する。

【構成】 加熱溶融型接着剤組成物は、ポリエチレンやポリプロピレン等の非極性オレフィン系重合体を含むセグメントと、ポリスチレン等のビニル系重合体セグメントとからなるグラフト共重合体よりなる。このグラフト共重合体は、一方のセグメントにより形成された分散相が他方のセグメントにより形成された連続相中に微細に分散している多相構造を示す。この接着剤組成物をフィルム状に成形し、被着体間に介装して加熱することにより、被着体同士を強固に接着することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 非極性オレフィン系重合体を含むセグメントとビニル系重合体セグメントとからなるグラフト共重合体であって、一方のセグメントにより形成された分散相が他方のセグメントにより形成された連続相中に微細に分散している多相構造を示す熱可塑性樹脂よりなる加熱溶融型接着剤組成物。

【請求項 2】 非極性オレフィン系重合体を含むセグメントが、エチレンと、アクリル酸エステル、メタクリル酸またはビニルエステルとの共重合体セグメントである請求項 1 に記載の加熱溶融型接着剤組成物。

【請求項 3】 非極性オレフィン系重合体を含むセグメントが、エチレンと、エポキシ基、カルボキシ基または水酸基を含有する単量体との共重合体セグメントである請求項 1 に記載の加熱溶融型接着剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は、熱可塑性樹脂の塊状、シート状またはフィルム状の成形品間における接着、特に極性等の性質の異なる異種樹脂成形品間における接着に利用される加熱溶融型接着剤組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 熱可塑性エラストマー、オレフィン系重合体、ビニル系重合体およびエンジニアリングプラスチック等の熱可塑性樹脂は、物性、成形性および表面特性等に優れているため、目的に応じて塊状、シート状、フィルム状等に加工して自動車、電気・電子、建築、雑貨等の分野で多く使用されている。そして、これらの成形品は、所望形状の製品とするため、あるいは性能の高度化、機能の多様化を図るため複数の成形品を接着させ、複合化させる必要がある。このため、簡便かつ接着強度の優れた加熱溶融型（ホットメルト型）の接着剤が求められている。

【0003】 そのような接着剤として、例えば、特開昭 48-89236 号公報にはエチレン-酢酸ビニル-グリシジルエステル三元共重合体、特開平 3-39380 号公報には塩素化したプロピレン- α -オレフィン共重合体が開示されている。さらに、特開平 3-52980 号公報には不飽和カルボン酸（エステル）- α -オレフィン共重合体、特開平 6-287531 号公報にはスチレン-無水マレイン酸共重合体が提案されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、一般的な熱可塑性樹脂の成形品に対して、これらの種々の接着剤はいまだ満足できる接着性を示すには至っていない。しかも、異種の熱可塑性樹脂の成形品間における接着は、両成形品の極性が異なるため、一方の成形品にはある程度接着するものの、他方の成形品にはほとんど接着しない。従って、両成形品間における接着が効果的に

われないという問題がある。

【0005】 この発明は、上記のような従来技術の問題に着目してなされたものである。その目的とするところは、加熱接着時における溶融流動性および耐熱性に優れるとともに、熱可塑性樹脂の塊状、シート状、フィルム状等の成形品間における接着性、特に極性等の性質の異なる異種樹脂成形品間における接着性や樹脂成形品と金属間における接着性に優れた加熱溶融型接着剤組成物を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意研究した結果、特定の多相構造を示すグラフト共重合体が熱可塑性エラストマー、オレフィン系重合体、ビニル系重合体およびエンジニアリングプラスチック等の熱可塑性樹脂との接着性に優れ、かつ溶融時の流動性に優れることを見出し、この発明を完成させるに至った。

【0007】 すなわち、請求項 1 に記載の加熱溶融型接着剤組成物の発明では、非極性オレフィン系重合体を含むセグメントとビニル系重合体セグメントとからなるグラフト共重合体であって、一方のセグメントにより形成された分散相が他方のセグメントにより形成された連続相中に微細に分散している多相構造を示す熱可塑性樹脂よりなるものである。

【0008】 請求項 2 に記載の発明では、請求項 1 に記載の発明において、非極性オレフィン系重合体を含むセグメントが、エチレンと、アクリル酸エステル、メタクリル酸またはビニルエステルとの共重合体セグメントである。なお、アクリルとメタクリルを（メタ）アクリルと総称する。

【0009】 請求項 3 に記載の発明では、請求項 1 に記載の発明において、非極性オレフィン系重合体を含むセグメントが、エチレンと、エポキシ基、カルボキシ基または水酸基を含有する単量体との共重合体セグメントである。

【0010】 以下に、この発明について詳細に説明する。多相構造を示すグラフト共重合体を構成する非極性オレフィン系重合体を含むセグメントとは、高圧ラジカル重合、中低圧イオン重合等で得られる非極性 α -オレフィン単量体の単独重合体、2 種類以上の非極性 α -オレフィン単量体の共重合体または非極性 α -オレフィン単量体と極性ビニル系単量体との共重合体より形成されるセグメントをいう。非極性 α -オレフィン単量体としては、エチレン、プロピレン、ブテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1、4-メチルペンテン-1 類が挙げられ、なかでもエチレン、プロピレン、ブテン-1、4-メチルペンテン-1 が好ましく使用される。

【0011】 上記非極性 α -オレフィン重合体または共重合体（以下（共）重合体という）の具体例としては、低密度ポリエチレン、超低密度ポリエチレン、超超低密

度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、低分子量ポリエチレン、超高分子量ポリエチレン、エチレン-プロピレン共重合体、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリ4-メチルペンテン等を挙げることができる。また、これらの非極性 α -オレフィン（共）重合体は、混合して使用することもできる。

【0012】非極性 α -オレフィン単量体と極性ビニル系単量体とからなる共重合体における極性ビニル単量体とは、非極性 α -オレフィン単量体と共重合可能なビニル基をもった単量体をいう。この単量体としては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、無水マレイン酸、イタコン酸、無水イタコン酸、ビシクロ（2，2，1）-5-ヘプテン-2，3-ジカルボン酸等の α ， β -不飽和カルボン酸およびその金属塩、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸t-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸t-ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル等の α ， β -不飽和カルボン酸エステル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、カプロン酸ビニル、カプリル酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、トリアルール酢酸ビニル等のビニルエステル類、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、イタコン酸モノグリシジルエステル等の不飽和グリシジル基含有単量体、アクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシプロピル、メタクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシプロピル、ビニルアルコール等の水酸基含有単量体が挙げられる。

【0013】非極性 α -オレフィン単量体と極性ビニル単量体とからなる共重合体の具体例として、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-アクリル酸メチル共重合体、エチレン-アクリル酸エチル、エチレン-アクリル酸イソプロピル共重合体、エチレン-アクリル酸n-ブチル共重合体、エチレン-アクリル酸イソブチル共重合体、エチレン-アクリル酸2-エチルヘキシル共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体、エチレン-メタクリル酸メチル共重合体、エチレン-メタクリル酸エチル共重合体、エチレン-メタクリル酸イソプロピル共重合体、エチレン-メタクリル酸n-ブチル共重合体、エチレン-メタクリル酸イソブチル共重合体、エチレン-メタクリル酸2-エチルヘキシル共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-プロピオン酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸エチル-無水マレイン酸共重合体、エチレン-アクリル酸エチル-メタクリル酸グリシジル共重合体、エチレン-酢酸ビニル-メタクリル酸グリシジル共重合体、エチレン-メタクリル酸グリシジル共重合体、エチレン-メタクリル酸ヒドロキシエチル共重合体、エチレン-ビニルアルコール共重合体、エチレン-酢酸ビニル-ビニルアルコール共重合体等が挙

げられる。これらの共重合体は、混合して使用することもできる。また、非極性 α -オレフィン（共）重合体と、非極性 α -オレフィンおよび極性ビニル系単量体とからなる共重合体とを混合して使用することもできる。

【0014】これらのオレフィン系重合体のうち、エチレンとエポキシ基、カルボキシル基および水酸基からなる群より選ばれた少なくとも1種の極性基を含有する単量体との共重合体が、接着性の向上を図るために望ましい。例えば、エチレンと（メタ）アクリル酸、無水マレイン酸、（メタ）アクリル酸グリシジル、ビニルアルコール単位を含有する共重合体などが挙げられる。

【0015】また、エチレンと（メタ）アクリル酸エステルまたはビニルエステルとの共重合体であることが、柔軟性を良くするために望ましい。例えば、エチレンと（メタ）アクリル酸メチル、エチル、n-ブチル、2-エチルヘキシルや酢酸ビニルとの共重合体が挙げられる。

【0016】さらに、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテンが、耐熱性を高めるために望ましい。次に、多相構造を示すグラフト共重合体を構成する別のセグメントを形成するビニル系重合体とは、ビニル系単量体の重合により形成される重合体をいう。このビニル系単量体としては、具体的にはスチレン、核置換スチレン例えばメチルスチレン、ジメチルスチレン、エチルスチレン、イソプロピルスチレン、クロルスチレン、 α -置換スチレン例えば α -メチルスチレン、 α -エチルスチレン等のビニル芳香族単量体、アクリル酸もしくはメタクリル酸、アクリル酸もしくはメタクリル酸の炭素数1～7のアルキルエステル、例えば、（メタ）アクリル酸のメチルー、エチルー、プロピルー、イソプロピルー、ブチルー、グリシジル、2-ヒドロキシプロピルー等の（メタ）アクリル酸エステル単量体、アクリロニトリルもしくはメタクリロニトリル等のシアン化ビニル単量体、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル単量体、アクリルアミド、メタクリルアミド等の（メタ）アクリルアミド単量体、無水マレイン酸、フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミド等のマレイミド類、マレイン酸のモノ、ジエステル等のビニル単量体の1種または2種以上が挙げられる。これらの中でも特に、ビニル芳香族単量体、（メタ）アクリル酸エステル単量体、シアン化ビニル単量体およびビニルエステル単量体が、成形性に優れることから好ましい。

【0017】多相構造を示すグラフト共重合体は、オレフィン系重合体セグメントが5～95重量%、好ましくは40～90重量%、最も好ましくは55～80重量%を含有する。従って、グラフト共重合体は、ビニル系重合体セグメントを95～5重量%、好ましくは60～10重量%、最も好ましくは45～20重量%含有する。

【0018】オレフィン共重合体セグメントが5重量%未満または95重量%を超えると、接着剤が異種の熱可

塑性樹脂の成形品の一方と接着するものの、他方と接着しにくくなり好ましくない。

【0019】この発明でいう多相構造を示すグラフト共重合体とは、オレフィン系重合体セグメントまたはビニル系重合体セグメントのマトリックス中に、それとは異なる成分であるビニル系重合体セグメントまたはオレフィン系重合体セグメントがほぼ均一に分散しているものをいう。分散している重合体の粒子径は0.001~10μm、好ましくは0.01~5μm、最も好ましくは0.01~1μmである。分散樹脂粒子径が0.001μm未満の場合、分散相の接着性が低下し、また分散樹脂粒子が10μmを越えると接着剤の強度が低下し好ましくない。

【0020】なお、このグラフト共重合体は、製造上の便宜から、通常オレフィン系重合体セグメントを幹とし、ビニル系重合体セグメントを枝とするが、ビニル系重合体セグメントを幹とし、オレフィン系重合体セグメントを枝とする構造であってもよい。

【0021】多相構造を示すグラフト共重合体中のセグメントの一つであるビニル系重合体の数平均重合度は5~10000、好ましくは10~5000、最も好ましくは50~1000である。数平均重合度が5未満であると、耐熱性が低下するため好ましくない。また、数平均重合度が10000を超えると、熔融時の流動性が悪くなるため好ましくない。

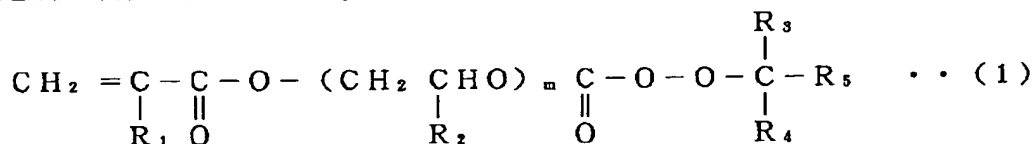
【0022】このグラフト共重合体を製造する方法としては、グラフト化法として一般によく知られている連鎖移動法、電離性放射線照射法等いずれの方法によってもよいが、最も好ましいのは、下記に示す方法によるものである。なぜなら、グラフト効率が高く、熱による二次的凝集が起こらないため、性能の発現がより効果的であり、また製造方法が簡便であるためである。

*【0023】以下、多相構造を示すグラフト共重合体の好ましい製造方法を具体的に説明する。すなわち、まずオレフィン系重合体100重量部を水に懸濁せしめる。別に、少なくとも1種のビニル系単量体5~400重量部に、下記一般式(1)または(2)で表されるラジカル重合性有機過酸化物の1種または2種以上の混合物を、ビニル系単量体100重量部に対して0.1~10重量部と、10時間の半減期を得るための分解温度が40~90℃であるラジカル重合開始剤をビニル単量体とラジカル重合性有機過酸化物との合計100重量部に対して0.01~5重量部とを溶解せしめた溶液を調製する。そして、この溶液を前記水性懸濁液に加え、ラジカル重合開始剤の分解が実質的に起こらない条件で加熱し、ビニル系単量体、ラジカル重合性有機過酸化物およびラジカル重合開始剤をオレフィン系重合体中含浸せしめる。次いで、この水性懸濁液の温度を上昇せしめ、ビニル系単量体とラジカル重合性有機過酸化物とをオレフィン系重合体中で共重合せしめて、グラフト化前駆体を得る。

【0024】このグラフト化前駆体を100~300℃の熔融下、混練することにより、所望のグラフト共重合体を得ることができる。このとき、グラフト化前駆体に、別にオレフィン系重合体またはビニル系重合体を混合し、熔融下に混練してもグラフト共重合体を得ることができる。最も好ましいのはグラフト化前駆体を混練して得られたグラフト共重合体である。

【0025】前記一般式(1)で表されるラジカル重合性有機過酸化物とは、下記化学式化1で表される化合物である。

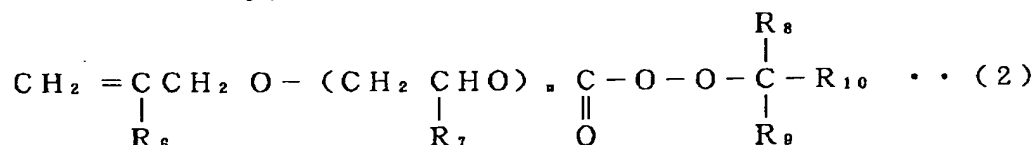
【0026】
【化1】



【0027】(式中、R₁は水素原子または炭素数1~2のアルキル基、R₂は水素原子またはメチル基、R₃およびR₄はそれぞれ炭素数1~4のアルキル基、R₅は炭素数1~12のアルキル基、フェニル基、アルキル置換フェニル基または炭素数3~12のシクロアルキル基を示す。mは1または2である。)

※また、前記一般式(2)で表されるラジカル重合性有機過酸化物とは、下記化学式化2で表される化合物である。

【0028】
【化2】



【0029】(式中、R₆は水素原子または炭素数1~4のアルキル基、R₇は水素原子またはメチル基、R₈

およびR₉はそれぞれ炭素数1~4のアルキル基、R₁₀は炭素数1~12のアルキル基、フェニル基、アルキル

一般式(1)で表されるラジカル重合性有機過酸化物としては、具体的にはt-ブチルペルオキシアクリロキシエチルカーボネート；t-アミルペルオキシアクリロキシエチルカーボネート；t-ヘキシルペルオキシアクリロキシエチルカーボネート；1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルペルオキシアクリロキシエチルカーボネート；クミルペルオキシアクリロキシエチルカーボネート；p-イソプロピルクミルペルオキシアクリロキシエチルカーボネート；t-ブチルペルオキシメタクリロキシエチルカーボネート；t-アミルペルオキシメタクリロキシエチルカーボネート；t-ヘキシルペルオキシメタクリロキシエチルカーボネート；1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルペルオキシメタクリロキシエチルカーボネート；クミルペルオキシメタクリロキシエチルカーボネート；p-イソプロピルクミルペルオキシメタクリロキシエチルカーボネート；t-ブチルペルオキシメタクリロキシエチルカーボネート；t-アミルペルオキシアクリロキシエトキシエチルカーボネート；t-ヘキシルペルオキシアクリロキシエトキシエチルカーボネート；1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルペルオキシアクリロキシエトキシエチルカーボネート；クミルペルオキシアクリロキシエトキシエチルカーボネート；p-イソプロピルクミルペルオキシアクリロキシエトキシエチルカーボネート；t-ブチルペルオキシメタクリロキシエトキシエチルカーボネート；t-アミルペルオキシメタクリロキシエトキシエチルカーボネート；t-ヘキシルペルオキシメタクリロキシエトキシエチルカーボネート；1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルペルオキシメタクリロキシエトキシエチルカーボネート；クミルペルオキシメタクリロキシエトキシエチルカーボネート；p-イソプロピルクミルペルオキシメタクリロキシエトキシエチルカーボネート；t-ブチルペルオキシアクリロキシイソプロピルカーボネート；t-アミルペルオキシアクリロキシイソプロピルカーボネート；t-ヘキシルペルオキシアクリロキシイソプロピルカーボネート；1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルペルオキシアクリロキシイソプロピルカーボネート；クミルペルオキシアクリロキシイソプロピルカーボネート；p-イソプロピルクミルペルオキシアクリロキシイソプロピルカーボネート；t-ブチルペルオキシメタクリロキシイソプロピルカーボネート；t-アミルペルオキシメタクリロキシイソプロピルカーボネート；t-ヘキシルペルオキシメタクリロキシイソプロピルカーボネート；1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルペルオキシメタクリロキシイソプロピルカーボネート；クミルペルオキシメタクリロキシイソプロピルカーボネート；p-イソプロピルクミルペルオキシメタクリロキシイソプロピルカーボネート。

50

【0032】この発明の接着剤組成物は、熱プレス等により例えばフィルム状等の所望形状に成形した後に接着剤として使用することができるほか、剪断力のある、例えばロールミキサー、バンバリーミキサー、ニーダー、単軸あるいは二軸の押出成型機等で、他の熱可塑性樹脂と熔融混合し、所望形状に成形した後に使用することもできる。また、粒子状や粉末状として使用することもできる。他の熱可塑性樹脂としては、例えばエラストマー、ABS系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリアセタール系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリアリーレンサルファイド系樹脂、ポリアリレート系樹脂等を挙げることができる。他の熱可塑性樹脂の配合割合は、前記多相構造を示す熱可塑性樹脂100重量部に対して、1～100重量部が好ましく、特に5～40重量部が好ましい。

【0033】そして、所定形状の接着剤を被着体間に介装して加熱し、接着剤を溶融することにより、被着体同士を接着することができる。この場合、被着体を加圧することが望ましい。接着時の温度、圧力、時間などの接着条件は、接着剤の種類、被着体の種類、接着面積などの条件に応じて適宜設定される。

【0034】被着体としては、ポリプロピレン、ポリスチレンなどのオレフィン系重合体、ポリアミドなどのエンジニアリングプラスチック、ビニル系重合体、熱可塑性エラストマーなどの熱可塑性樹脂やアルミニウムなどの金属が挙げられる。その形状としては、塊状、シート状、フィルム状などが挙げられる。

【0035】この発明では、発明の趣旨を逸脱しない範囲において、さらに水酸化マグネシウム、水酸化アルミ等の無機難燃剤、ハロゲン系、リン系の有機難燃剤、ロジン類、ポリテルペン系樹脂や石油樹脂類等の粘着性付与剤、金属粉、酸化防止剤、紫外線防止剤、滑剤、分散剤、カップリング剤、発泡剤、架橋剤、着色剤、カーボンブラック等の添加剤を添加しても差し支えない。

【0036】この発明の加熱溶融型接着剤組成物を用いることにより、熱可塑性樹脂の塊状、シート状、フィルム状等の成形品間、特に極性等の性質の異なる異種樹脂成形品間または樹脂成形品と金属間における剥離強度や衝撃強度などの接着強度を向上させることができる。しかも、加熱接着時における溶融流動性および耐熱性に優れている。

【0037】

【実施例】以下に、この発明を実施例および比較例によりさらに具体的に説明する。

(実施例1) 容積5リットルのステンレス製オートクレーブに、純水2500gを入れ、さらに懸濁剤としてポリビニルアルコール2.5gを溶解させた。この中に、オレフィン系重合体としてポリプロピレン「日石ポリプロF450J」（日本石油化学(株)製の商品名)700gを入れ、攪拌、分散した。別に、ラジカル重合開始剤としてのベンゾイルペルオキシド「ナイパーB」（日本油脂(株)製の商品名)1.5g、ラジカル重合性有機過酸化物としてt-ブチルペルオキシメタクリロイロキシエチルカーボネート6gをビニル単量体としてのスチレン300gに溶解させ、この溶液を前記オートクレ* 40

*-ーブ中に投入、攪拌した。

【0038】次に、オートクレーブを60～65℃に昇温し、2時間攪拌することにより、ラジカル重合開始剤およびラジカル重合性有機過酸化物を含むビニル単量体をエポキシ基含有エチレン共重合体中に含浸させた。続いて、温度を80～85℃に上げ、その温度で7時間維持して重合を完結させ、水洗および乾燥してグラフト化前駆体(a)を得た。このグラフト化前駆体(a)中のスチレン重合体を酢酸エチルで抽出し、ゲルパーミエーションクロマトグラフ(GPC)により数平均重合度を測定したところ、850であった。

【0039】次いで、このグラフト化前駆体(a)をラボプラストミル-軸押出機(株)東洋精機製作所製)で200℃にて押し出し、グラフト化反応させることによりグラフト共重合体(A)を得た。

【0040】このグラフト共重合体(A)を走査型電子顕微鏡「JEO L JSM T300」（日本電子(株)製の商品名)により観察したところ、粒子径0.3～0.5μmの真球状樹脂が均一に分散した多相構造体であった。

【0041】なお、このとき、スチレン重合体のグラフト効率は53.5重量%であった。得られたグラフト共重合体(A)を熱プレス成型機(上島機械(株)製)により熱プレス成形して10cm×10cm×0.2mmのフィルム状接着剤試験片を作製した。得られた試験片を、同様にして作製したポリプロピレンフィルム間にはさみ、実圧1kg/cm²、120℃の温度で、5秒間加熱して積層体を製造した。

【0042】得られた積層体を25mm幅の短冊に切り、引張速度300mm/分でT剥離強度を測定した。また被着体をポリプロピレンフィルムからポリスチレンフィルムに変え、同様にT剥離強度を測定した。その結果を表1に示す。

(比較例1) 実施例1において、グラフト共重合体(A)をスチレン-エチレン-ブチレン-スチレン共重合体(SEBS)「クレイトンG1650」（シェルジャパン(株)製の商品名)に変更して、実施例1に準じて評価を行った。その結果を表1に示す。

【0043】

【表1】

	接着剤	被着体	接着温度(℃)	接着圧力(kg/cm ²)	接着時間(秒)	T剥離強度(kg/25mm)
実施例1	グラフト共重合体(A)	ポリプロピレン	120	1	5	6.3
		ポリスチレン	120	1	5	7.6
比較例1	SEBS	ポリプロピレン	120	1	5	0.6
		ポリスチレン	120	1	5	5.8

【0044】表1に示したように、実施例1の多相構造を示すグラフト共重合体(A)を用いた接着剤は、ポリ

プロピレンおよびポリスチレンの両方の樹脂との接着性に優れる。それに対し、比較例1の接着剤はポリスチレ

ンとの接着には優れるが、ポリプロピレンとの接着性は低い。すなわち、本発明の多相構造を示すグラフト共重合体 (A) はポリプロピレンとポリスチレンとの接着剤として有効であるが、比較例のものは有効ではないことがわかる。

【0045】なお、比較例1で用いたSEBSは、ブロック共重合体であって、多相構造を示すものではなく、分子量も小さく、かつ強度も小さい。従って、優れた接着強度を発揮することはできない。

(実施例2) 実施例1において、ポリプロピレンをエチレン-メタクリル酸グリシジル共重合体「レクスパールRA7150」(日本石油化学(株)製の商品名)に変更した以外は実施例1の操作を繰り返してグラフト共重合体 (B) を得た。このとき、グラフト共重合体 (B) 中のスチレン重合体の数平均重合度は800、グラフト効率は63.5%であった。また、グラフト共重合体 (B) 中に分散している樹脂の平均粒子径は0.3~0.4 μ mであった。

【0046】次いで、被着体としてナイロンフィルム、ポリスチレンフィルム、アルミニウムフィルムを用いて実施例1と同様にして評価を行った。その結果を表2に示す。

(実施例3) 実施例2において、エチレン-メタクリル酸グリシジル共重合体「レクスパールRA7150」 *

* (日本石油化学(株)製の商品名) をエチレン-アクリル酸エチルー無水マレイン酸共重合体「ボンダインHX8140」(住友化学工業(株)製の商品名)に変更した以外は、実施例2を繰り返してグラフト共重合体

(C) を得た。このとき、グラフト共重合体 (C) 中のスチレン重合体の数平均重合度は800、グラフト効率は61.6%であった。また、グラフト共重合体 (C) 中に分散している樹脂の平均粒子径は0.3~0.4 μ mであった。

【0047】次いで、被着体としてナイロンフィルム、ポリスチレンフィルム、アルミニウムフィルムを用いて実施例2と同様にして評価を行った。その結果を表2に示す。

(比較例2~5) 実施例2において、グラフト共重合体 (B) をエチレン-メタクリル酸グリシジル共重合体「レクスパールRA7150」(日本石油化学(株)製の商品名)、エチレン-アクリル酸エチルー無水マレイン酸共重合体「ボンダインHX8140」(住友化学工業(株)製の商品名)、またはSEBS「クレイトンG1650」(シェルジャパン(株)製の商品名)に変更し、実施例2と同様にして評価を行った。その結果を表2に示す。

【0048】

【表2】

	接着剤	被着体	接着温度 (°C)	接着圧力 (kg/cm ²)	接着時間 (秒)	T剥離強度 (kg/25mm)
実施例2	グラフト共重合体 (B)	ナイロン ポリスチレン アルミニウム	180	1	20	9.3
			120	1	5	7.7
			180	1	5	8.9
実施例3	グラフト共重合体 (C)	ナイロン ポリスチレン アルミニウム	180	1	20	9.1
			120	1	5	7.6
			180	1	5	8.1
比較例2	エチレン-メタクリル酸グリシジル共重合体	ナイロン ポリスチレン アルミニウム	180	1	20	9.3
			120	1	5	0.8
			80	1	5	8.2
比較例3	エチレン-アクリル酸エチルー無水マレイン酸共重合体	ナイロン ポリスチレン アルミニウム	180	1	20	8.9
			120	1	5	0.7
			180	1	5	7.9
比較例4	SBBS	ナイロン ポリスチレン アルミニウム	180	1	20	0.1
			120	1	5	5.8
			180	1	5	0.9

【0049】表2に示したように、実施例2および実施例3の多相構造を示すグラフト共重合体 (B) および (C) は、ナイロン、ポリスチレンおよびアルミニウムとの接着性に優れる。それゆえ、これらの3者のどの組み合わせの接着剤としても有効である。これに対し、比較例2~4の接着剤は、ナイロンとポリスチレンの両者ともに接着性の高いものではなく、異種樹脂間の接着剤としては有効ではないことがわかる。

(実施例4) 実施例1において、ポリプロピレンをエチ

レン-酢酸ビニル共重合体「エバフレックス250」

(三井・デュボンケミカル(株)製の商品名)に変更した以外は、実施例1を繰り返してグラフト共重合体

(D) を得た。このとき、グラフト共重合体 (D) 中のスチレン重合体の数平均重合度は800、グラフト効率は69.4%であった。また、グラフト共重合体 (D) 中に分散している樹脂の平均粒子径は0.3~0.4 μ mであった。

【0050】次に、被着体としてポリエチレンフィル

ム、ポリスチレンフィルム、アルミフィルムを用い、実施例1と同様にして評価を行った。その結果を表3に示す。

【比較例5】実施例1において、グラフト共重合体(D)をエチレン-酢酸ビニル共重合体「エバフレック*」

「ス250」(三井・デュポンケミカル(株)製の商品名)に変更し、実施例4に準じて評価を行った。その結果を表3に示す。

【0051】

【表3】

	接着剤	被着体	接着温度 (℃)	接着圧力 (kg/cm ²)	接着時間 (秒)	T剥離強度 (kg/25mm)
実施例4	グラフト共重合体(D)	ポリエチレン ポリスチレン アルミニウム	120	1	5	5.7
			120	1	5	7.7
			180	1	5	4.4
比較例5	エチレン-酢酸ビニル共重合体	ポリエチレン ポリスチレン アルミニウム	120	1	5	5.8
			120	1	5	0.7
			120	1	5	1.6

【0052】表3に示したように、実施例4の多相構造を示すグラフト共重合体(A)は、ポリエチレン、ポリスチレンのおよびアルミニウムとの接着に優れる。それゆえ、これらの3者のどの組み合わせの接着剤としても有効である。これに対し、比較例5の樹脂はポリエチレンとは強く接着するが、ポリスチレンやアルミニウムとの接着は不十分であり、異種樹脂間や樹脂金属間での接着剤としては有効ではないことがわかる。

【0053】以上のことより、この発明で用いる多相構造を示すグラフト共重合体は、極性等の性質の異なる異種樹脂成形品間における接着や樹脂金属間での接着に有効である。なお、各実施例において、接着剤組成物は、接着時における熔融流動性に優れるとともに、耐熱性にも優れるものであった。

【0054】一方、比較例の接着剤は、特定の樹脂には接着するが、他の樹脂には接着しない。それゆえ、極性等の性質の異なる異種樹脂成形品間における接着には有効ではない。

【0055】なお、前記実施態様より把握される技術的思想について、以下に説明する。

(1) 非極性オレフィン系重合体を含むセグメントが、ポリエチレン、ポリプロピレンまたはポリブテンより形成されるオレフィン系重合体セグメントである請求項1に記載の加熱溶融型接着剤組成物。この構成によれば、特に接着剤の耐熱性を高めることができる。

(2) 分散している重合体粒子の粒子径が0.001~10μmである請求項1に記載の加熱溶融型接着剤組成物。このように構成すれば、接着剤の接着強度を高める

ことができる。

(3) ビニル系重合体セグメントが、ビニル芳香族単量体、(メタ)アクリル酸エステル単量体、シアニ化ビニル単量体またはビニルエステル単量体である請求項1に記載の加熱溶融型接着剤組成物。この構成によれば、接着剤の成形を容易に行うことができる。

(4) オレフィン系重合体を水に懸濁させるとともに、ビニル系単量体にラジカル重合性有機過酸化化物とラジカル重合開始剤を溶解した溶液を調製し、この溶液を前記水懸濁液に添加してビニル系単量体、ラジカル重合性有機過酸化化物およびラジカル重合開始剤をオレフィン系重合体に含浸せしめた後、加熱する加熱溶融型接着剤組成物の製造方法。この方法によれば、加熱溶融型接着剤組成物を効率良く製造することができる。

【0056】

【発明の効果】以上詳述したように、請求項1に記載の発明の接着剤組成物によれば、加熱接着時における熔融流動性および耐熱性に優れるとともに、熱可塑性樹脂の塊状、シート状、フィルム状等の成形品間における接着性、特に極性等の性質の異なる異種樹脂成形品間における接着性や樹脂成形品と金属間における接着性に優れている。従って、自動車部品、電気・電子部品、建築用部品、日用雑貨等の成形品用の接着剤として有用である。

【0057】また、請求項2に記載の発明によれば、さらに接着剤の柔軟性を高めることができる。加えて、請求項3に記載の発明によれば、剥離強度などの接着剤としての接着性能を高めることができる。